

8/561

144 47202

CH 603767
1-7-CH
197808

65422A/37 SANDOZ AG 27.12.76-CH-016345 (31.08.78) C09b-67 Spray dried basic dyes - prepd. by spraying a soln. or dispersion of the dye contg. dextrin	A60 E24 F06 (A97) SANO 27.12.76 *CH -603-767	A(8-E3) E(25) F(3-F5, 3-F6, 3-F7, 3-F)	49
<p>In the prodn. of spray dried basic dyes, an aq. soln. or dispersion of the dye (I) contg. 10-90% dextrin (on I) is used for spraying.</p> <p>The process is pref. carried out in the presence of an electrolyte and/or dispersing agent such as water soluble salts of a strong inorg. acid or mono- or polybasic low molecular org. acids, or mixts. of these. A pref. electrolyte is boric acid or a cpd. which decomposes to give boric acid, such as orthoboric acid or metaboric acid, opt. used together with a cpd. which increases the conductivity (i.e. the dissociation) of the boric acid, such as polyhydric alcohol and esp. a solid polyhydric aliphatic or alicyclic alcohol such as sorbitol, mannitol or pentaerythritol.</p> <p>ADVANTAGE Process allows basic dyes, e.g. in the form of a wet press cake, to be converted into dry granular dust-free form suitable for dyeing, foularding and printing polyacrylonitrile fibres and polyamide- and polyester fibres modified with</p>		<p>anionic gps.</p> <p>DETAILS Pref. dyes contain ≥ 1 protonisable prim., sec. or tert. amino gp. or ≥ 1 quat. ammonium gp. Suitable dyes are salts such as chlorides, sulphates, onium chlorides or metal halide salts such as zinc chloride salts of mono- and disazo dyes, polyazo dyes, anthraquinone-, phthalocyanine-, diphenylmethane-, triarylmethane-, methine, polymethine-, hydrazone-, thiazole-, ketoneimine-, acridine-, cyanine-, nitro-, quinoline-, benzimidazole-, xanthene-, azine-, oxazine-, thiazine- and naphtholactam dyes.</p> <p>Spray drying is pref. carried out with an inlet air temp. of 120-160°C and an outlet air temp. of 40-80°C.</p> <p>EXAMPLE 140 pts. dextrin were dispersed in 700 pts. water at 40°C to form a colloidal soln. 720 pts. wet press cake contg. 50% of an azo dye were added and the pH adjusted to 5.0-5.5 with Na_2CO_3 or aq. NaOH soln.</p> <p>The suspension was filtered through a 60 mesh/cm² sieve and spray dried using an inlet temp. of 130-135°C and an outlet temp. of 60-70°C. The dried dye was sprayed with an antidusting agent such as a sulphonated mineral oil and mixed to convert it into dust-free granular form. (3pp513).</p> <p>CH-603767</p>	



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 B 67/00

(19)

CH PATENTSCHRIFT A 5

(11)

603 767

M

- (21) Gesuchsnummer: 16345/76
(61) Zusatz zu:
(62) Teilgesuch von:
(22) Anmeldungsdatum: 27. 12. 1976, 18 h
(33) (32) (31) Priorität:

- Patent erteilt: 31. 12. 1977
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31. 8. 1978
-

- (54) Titel: **Verfahren zur Herstellung von Präparationen
zerstäubungsgetrockneter basischer Farbstoffe**

- (73) Inhaber: Sandoz AG, 4002 Basel

- (74) Vertreter:

- (72) Erfinder: Dr. Beat Henzi, Neuallschwil

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Präparationen zerstäubungsgetrockneter basischer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension oder Lösung eines basischen Farbstoffs in Anwesenheit von 10 bis 90 % Dextrin, bezogen auf das Trockengewicht des basischen Farbstoffs, zerstäubt.

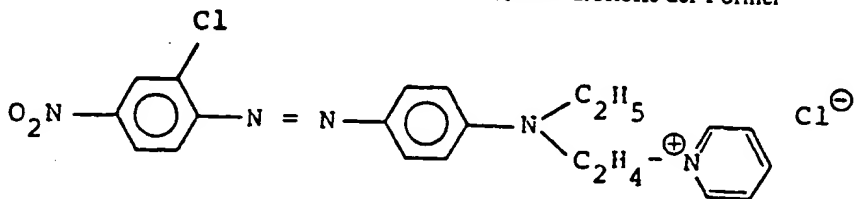
Das Verfahren wird vorteilhaft in Anwesenheit eines Elektrolyten und/oder eines Dispergators durchgeführt. Beim Verfahren ist die Anwesenheit eines entstäubenden Mittels geeignet oder dass man die Präparationen zerstäubungsgetrockneter basischer Farbstoffe mit einem entstäubenden Mittel behandelt, wie z. B. ansulfonierten Mineralölen. Die Teilchen des zerstäubungsgetrockneten basischen Farbstoffes haben eine durchschnittliche Teilchengröße von 10 bis 250 μ .

Mit Vorteil verwendet man basische Farbstoffe, die mindestens eine protonisierbare primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten oder basische Farbstoffe, die mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe, beispielsweise eine Cycloammoniumgruppe, enthalten. Das Verfahren wird hauptsächlich so durchgeführt, dass man bei Lufttrittstemperaturen zwischen 120—160° C bzw. bei Luftaustrittstemperaturen zwischen 40° C—80° C zerstäubt.

Als Elektrolyte verwendet man vorteilhaft wasserlösliche Salze starker anorganischer Säuren allein oder Gemische davon oder dann wasserlösliche Salze von ein- oder mehrbasischen niedrigmolekularen organischen Säuren allein oder die Säuren selbst, oder dann Gemische von solchen Salzen oder Säuren.

Ein vorteilhafter Elektrolyt ist beispielsweise die Borsäure oder eine in die Borsäure überführbare Verbindung sowie eine die Leitfähigkeit, d. h. die Dissoziation der Borsäure erhöhende Verbindung, wie z. B. Polyhydroxyverbindungen, wie ein mehrwertiger Alkohol, vorteilhaft ein fester, mehrwertiger aliphatischer oder alicyclischer Alkohol. Feste mehrwertige Stoffe sind z. B. Zuckeralkohole, wie Sorbit, Mannit oder Pentaerythrit, Trimethyläthan oder Trimethylolpropan, usw.

Die Borsäure kann als solche eingesetzt werden oder dann in Form einer Verbindung, welche in die Borsäure überführbar ist, wie z. B. in Form von Orthoborsäure, Metaborsäure, oder als Anhydrid von Tetraborsäure oder in Form eines Salzes der Borsäure in Verbindung mit einer anorganischen oder organischen Säure.



aufweist.

Die feine Suspension wird bis zur Homogenität nachgerührt und der pH-Wert durch Zugabe von Natriumbicarbonat oder einer wässrigen Natriumhydroxydlösung auf 5,0 bis 5,5 eingestellt.

Die Farbstoffsuspension wird anschliessend durch ein Sieb (60 Maschen pro cm^2) filtriert und hierauf im Zerstäubungstrockner durch Zerstäubung bei einer Lufttrittstemperatur von 130—135° und einer Luftaustrittstemperatur von 60—70° getrocknet.

Man erhält eine Präparation des zerstäubungsgetrockneten Farbstoffs, die durch Aufsprühen eines Entstäubungsmittels und anschliessendes Vermischen in eine staubfreie Granulatform überführt wird.

Beispiel 2

In einem Zweiliterbecherglas werden in 700 Teilen

Als weitere besonders vorteilhafte Elektrolyte wasserlöslicher Salze starker anorganischer oder schwacher organischer Säuren erweisen sich z. B. die Halogenide, Sulfate, Phosphate, Oxalate oder Acetate, wie z. B. Natriumacetat. Insbesondere kommen Chloride und Phosphate der Alkalimetalle, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Mononatriumhydrogenphosphat und Natriumhydrogensulfat, oder der Erdalkalimetalle, wie Magnesium und Calcium, ferner Aluminium, Zink und Eisen in Frage. Besonders bevorzugt sind Natriumsulfat und Natrium- oder Kaliumchlorid oder Mischungen davon.

Als Dispergatoren eignen sich vorteilhaft nichtionogene, hauptsächlich jedoch kationische Dispergatoren auf der Basis von Polyglykoläthern in einer Menge von 0 bis 5 % der Gesamtpräparation. Die basischen protonierten oder kationischen Farbstoffe gehören den verschiedensten Klassen an. Es handelt sich um Salze, beispielsweise Chloride, Sulfate oder Oniumchloride oder Metallhalogenide, wie z. B. Zinkchloridsalze von Azofarbstoffen, wie Monoazo-, Disazo- oder Polyazofarbstoffen, von Anthrachinonfarbstoffen, Phthalocyaninfarbstoffen, Diphenylmethan- und Triaryl-methanfarbstoffen, von Methin-, (Styryl-), Polymethin-, Hydrazon- und Azomethinfarbstoffen, von Thiazol-, Ketonimin-, Acridin-, Cyanin-, Nitro-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und Naphtholactamfarbstoffen.

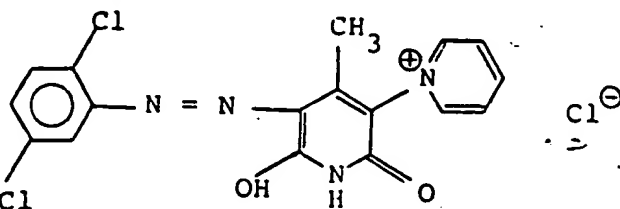
Geeignete kationische Farbstoffe sind beschrieben im Colour Index, 3. Auflage 1971, Band 1, Seiten 1607—1688.

Die Präparationen zerstäubungsgetrockneter basischer Farbstoffe eignen sich zum Färben, Foulardieren oder Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern, sowie von durch anionische Gruppen modifizierten Polyamid- und Polyesterfasern.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

In einem Zweiliterbecherglas werden in 700 Teilen warmem Wasser von 40° 140 Teile Dextrin gelöst. In die homogen verrührte kolloidale Lösung trägt man 720 Teile eines feuchten Presskuchens ein, der einen Farbstoffgehalt von 50 % des Farbstoffs der Formel



aufweist, ein.

Man erwärmt auf 40—50° und gibt hierauf 90 Teile Weinsäure zu. Die so erhaltene Suspension von einem pH-

Fi
bu
50

ter
mi
we
Ap
gle

ein.
ace
tät.
hier
Bei
frei

ein.
tät.
Nat
hyd
spie
stäu
Far

I
bung
zeich
eines
Dext
Farb

II
mäss

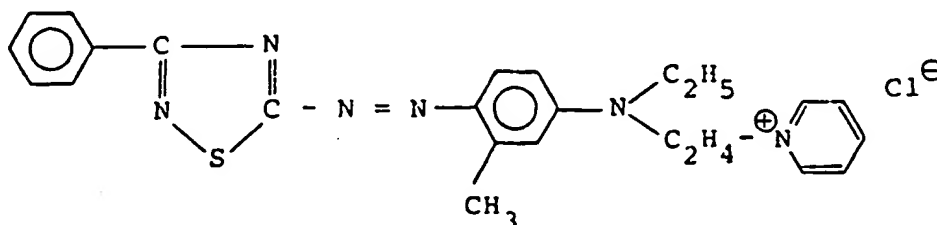
Filtration durch ein Sieb (60 Maschen pro cm²) im Zerstäubungstrockner bei einer Luft Eintrittstemperatur von 140—50° und einer Luftaustrittstemperatur von 60° getrocknet.

Man erhält eine Präparation des zerstäubungstrockneten Farbstoffs, die durch Beimischen eines Entstäubungsmittels in eine staubfreie Handelsform überführt wird. Verwendet man an Stelle von 90 Teilen Weinsäure, 80 Teile Apfelsäure, bzw. 115 Teile Citronensäure, so erhält man bei gleicher Arbeitsweise eine Präparation des zerstäubungsge-

trockneten Farbstoffs mit gleich guten Eigenschaften.

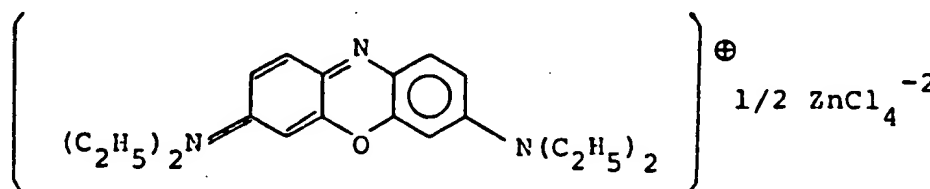
Beispiel 3

In einem Dreiliterbecherglas werden in 1500 Teilen Wasser von 50° 200 Teile Dextrin gelöst. In die kolloidale Lösung trägt man 330 Teile eines feuchten Presskuchens mit einem Farbstoffgehalt von 60 % des Farbstoffs der Formel



Beispiel 4

In einem Dreiliterbecherglas werden in 1500 Teilen Wasser von 50° 200 Teile Dextrin gelöst. In die kolloidale, opale Lösung trägt man portionenweise 200 Teile eines getrockneten Presskuchens des Farbstoffs der Formel



ein. Anschliessend gibt man 100 Teile wasserfreies Natriumacetat hinzu und verrührt die Suspension bis zur Homogenität. Der pH-Wert der Suspension wird auf 6 eingestellt und hierauf nach den Angaben im Beispiel 1 zerstäubt. Durch Beimischen eines Entstäubungsmittels erhält man eine staubfreie Granulatform des genannten Farbstoffs.

ein. Die feine Farbstoffsuspension wird bis zur Homogenität verrührt und nach dem Einstellen des pH-Wertes mit Natriumbicarbonat oder einer 10%igen wässrigen Natriumhydroxydlösung auf 5 bis 5,5 nach den Angaben in den Beispielen 1 bis 4 zerstäubt. Nach der Beimischung eines Entstäubungsmittels wird eine staubfreie Granulatform dieses Farbstoffs erhalten.

PATENTANSPRÜCHE

I. Verfahren zur Herstellung von Präparationen zerstäubungstrockneter basischer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension oder Lösung eines basischen Farbstoffs in Anwesenheit von 10 bis 90 % Dextrin, bezogen auf das Trockengewicht des basischen Farbstoffs, zerstäubt.

II. Präparationen, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch I.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man in Anwesenheit eines Dispergators zerstäubt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man in Anwesenheit eines entstäubenden Mittels zerstäubt oder die zerstäubungstrockneten basischen Farbstoffe mit einem entstäubenden Mittel behandelt.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Farbstoffe mindestens eine protonisierbare primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe enthalten.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die basischen Farbstoffe mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Luft Eintrittstemperaturen zwischen 120° bis 160° bzw. Luftaustrittstemperaturen zwischen 40° bis 80° zerstäubt.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass man Borsäure verwendet.